

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-218949

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

C08F279/02

C08L 51/04

// C08F 2/44

(21)Application number : 09-025475

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 07.02.1997

(72)Inventor : ASAKURA YOSHIO  
WADA TAKASHI  
AKAHORI KEIICHI

## (54) HIGH-IMPACT STYRENE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-impact styrene resin composition having well-balanced impact resistance, tensile strength and tensile elongation.

SOLUTION: This composition comprises a high-cis high-vinyl polybutadiene in which the rubbery polymer amounts to 3-15wt.%, the content of cis-1,4- structures of the rubbery polymer is 65-95%, and the content of the vinyl structure is 30-4% and satisfies the relationship:  $E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5$  (wherein E is the tensile elongation,  $X_1(\mu m)$  is the particle diameter of the rubbery polymer dispersoid, and  $X_2(wt\%)$  is the amount of the rubbery polymer).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-10-218949

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-218949

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

Publication date: August 18, 1998

C 0 8 F 279/02

C 0 8 F 279/02

C 0 8 L 51/04

C 0 8 L 51/04

// C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25475

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月7日

(72) 発明者 朝倉 好男

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72) 発明者 和田 隆

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72) 発明者 赤堀 敬一

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性スチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性能、引張強度及び引張伸び性能を同時にバランス良く改良した耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の提供を目的とする。

【解決手段】 耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、ゴム状ポリマーが3～15重量%であり、ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が65～95%であり、ビニル構造が30～4%で構成された高シス-高ビニルBRで、耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸び(E)とゴム状ポリマーの分散粒子径(X<sub>1</sub>)及びゴム状ポリマー量(X<sub>2</sub>)との関係がE=-17.8X<sub>1</sub>+5.6X<sub>2</sub>+38.5であるあることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴム状ポリマーを分散粒子として含有するゴム変成した耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、

(1) ゴム状ポリマーが3～15重量%であり、

(2) ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が65～95\*

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

〔式中、Eは引張伸び(%)を示し、 $X_1$ はゴムの分散粒子径( $\mu m$ )、 $X_2$ はゴム状ポリマーの量(wt%)を示す。〕ことを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐衝撃性能、引張強度及び引張伸びがバランスよく改良されたゴム変成耐衝撃性スチレン系樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】スチレンモノマーにポリブタジエンを添加してラジカル重合して得られる共重合体は、ポリスチレンの持つ優れた特性に加えて耐衝撃も改良された耐衝撃性スチレン系樹脂組成物として広く知られている。この耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を製造するために用いられるゴム変成剤としては、一般にはアルキルリチウムを触媒として1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が30～35%、ビニル構造が10～20%であり、トランス-1, 4構造が50～60%である低シスポリブタジエン(以下、低シスBR)とコバルト、チタン或いはニッケル系触媒により1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が90～98%、ビニル構造が1～5%であり、トランス-1, 4構造が1～5%である高シスポリブタジエン(以下、高シスBR)がある。一方、メチルアルミノキサン(以下、MAO)とチタン系メタロセン錯体、プトキシチナート化合物又は遷移金属のアセチルアセトン錯体を組合せた触媒、即ちMAO-CpTiCl<sub>2</sub>、[CpTi(Obu)<sub>2</sub>・Ti(Obu)<sub>2</sub>]触媒系[Makromol. Symp. 89, 383(1995)]や、MAO-CpVCl<sub>2</sub>、(Cp<sub>2</sub>VCl)触媒系[Polymer, 37, 383(1996)]又はMAO-Cr(acac)<sub>3</sub>、[V(acac)<sub>3</sub>・Fe(acac)<sub>3</sub>]触媒系[IRC-95Kobe, Preprint, 25C-4(1995)]を使用して高シス-高ビニルBRが得られたと報告されているが、いずれも触媒活性が低く、ポリマー濃度も低い。又、特公昭62-16201号公報にはコバルト系触媒に二価アルコールを添加して得られた高シス-高ビニルBRを利用した耐衝撃性スチレン樹脂組成物が報告されているが、触媒活性やポリマー濃度も低いので工業的ではない。更に特公昭56-50894号公報及び特開昭55-129403号公報※

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

〔式中、Eは引張伸び(%)を示し、 $X_1$ はゴムの分散

\*%であり、1, 2構造が30～4%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであり、

(3) 耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸びとゴム状ポリマーの分散粒子径及び量の関係が下式(A)で表さる

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

※には有機リン化合物を添加しても高シス-高ビニルBRが得られたと報告されているが、いずれも触媒活性が低く、ポリマー濃度も低いので実用的でない。そして、特開平6-80855号公報にはスチレン-ブタジエン共重合ゴムとスチレン、メチルメタクリレートグラフト共重合体のゴム変成体とスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる樹脂組成物が耐衝撃性と引張伸びの優れた熱可塑性樹脂組成物が得られたと報告されているが、必ずしも満足するものではない。

【0003】高シスBRの特徴はガラス転移温度(通常-95～-110℃)が低いため低温特性に優れるものの、低ビニル構造含有量に起因するためにスチレンモノマーとの反応性(グラフト率)が低く、高シスBRを用いて得られる耐衝撃性スチレン系樹脂組成物は、アイゾット衝撃性に優れるがゴム粒子の小粒径化(光沢性)・面耐衝撃性(デュボン衝撃性)の点で十分満足できるものではない。他方、低シスBRはガラス転移温度(通常-75～-95℃)が高く、高ビニル構造含有量に起因するためスチレンモノマーとの反応性(グラフト率)が高く、低シスBRを用いて得られる耐衝撃性スチレン系樹脂組成物はゴム粒子の小粒径化・面耐衝撃性が優れるものの、アイゾット衝撃性・低温特性の点で十分満足できるものではない。最近、BRを耐衝撃性ポリスチレン用ゴムに使用する場合には、高シスBRの特性を保持し、且つ低シスBRの特性を保持すると共に、耐衝撃性能と引張伸びがバランスしたBRの開発が強く望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上記の耐衝撃性能、引張強度及び引張伸びの性能を同時にバランスよく改良した耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決のための手段】この発明によれば、ゴム状ポリマーを分散粒子として含有するゴム変成した耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、(1) ゴム状ポリマーが3～15重量%であり、(2) ゴム状ポリマーのシス-1, 4構造が95～65%であり、ビニル構造が4～30%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであり、(3) 耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸びとゴム状ポリマーの分散粒子径とゴム状ポリマーの量の関係が次式(A)で表さる；

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

粒子径( $\mu m$ )を示し、 $X_2$ はゴム状ポリマー量(wt

%)を示す。)ことを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物が提供される。

【発明の実施の形態】

【0006】次にこの発明の構成成分について具体的に説明する。

(1)成分について説明する。

(1)成分は耐衝撃性スチレン系樹脂組成物におけるゴム状ポリマーでその含有率が3～15重量%である。ゴム状ポリマーの含有率が3重量%未満では、この発明の効果は得られないし、ゴム状ポリマーの含有率が增大すると共に樹脂の耐衝撃性は向上するが、15重量%を越えると、スチレン溶液の高粘度化によりゴム粒子径の制御が困難となり、この発明の効果は発現できず工業的な利用価値を失う。ゴム状ポリマーの含有率は、耐衝撃性、光沢性、耐熱性、低温特性、硬度、流動性、引張特性などに影響するので、必要最小限であることが好ましい。好ましくは5～15重量%が好適である。通常の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の製造法としては、ゴム状ポリマーの存在下にスチレンモノマーの重合を行う方法が採用され、塊状重合法や塊状懸濁重合法が経済的に有利な方法である。製造時に必要に応じて上記ゴム状ポリマーの他に、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン、エチレン-酢酸ビニル、アクリル系ゴムなどを上記ゴム状ポリマーに対して50重量%以内併用することができる。又、これらの方法によって製造された樹脂をブレンドしてよい。更に、これらの方法によって製造されたゴム変成ポリスチレン系樹脂を含まないポリスチレン系樹脂を混合して製造してもよい。上記の塊状重合法として1例を挙げて説明すると、スチレンモノマー(97～75重量%)にゴム状ポリマー(3～15重量%)を溶解させ、場合によっては溶剤、分子量調節剤、重合開始剤などを添加して、10～40%のスチレンモノマー転化率までゴム状ポリマーを分散した粒子に転化させる。このゴム粒子が生成するまではゴム相が連続相を形成している。更に重合を継続してゴム粒子として分散相になる相の転換(粒子化工程)を経て50～99%の転化率まで重合して耐衝撃性スチレン系樹脂組成物が製造される。

【0007】この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子(ゴム粒子)は、樹脂組成物中に分散された粒子で、ゴム状ポリマーとスチレン系樹脂よりなり、スチレン系樹脂はゴム状ポリマーにグラフト結合したり、或いはグラ

$$E = aX_1 + bX_2 + c \quad (A')$$

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

【0011】次に(4)触媒成分について説明する。触媒成分は、この発明のゴム状ポリマーのHC-HVBRの製造触媒である。即ち、(a)周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(b)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキ※

(1)  $RMX_n$ ,

\*フト結合せずに吸蔵されている。この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子径は0.5～5.0 $\mu m$ の範囲であり、好ましくは1.0～4.0 $\mu m$ の範囲である。この範囲以外では、この発明の目的を達成できないので好ましくない。

【0008】(2)成分について説明する。

(2)成分は、ゴム状ポリマーのスー1,4構造が65～95%であり、ビニル構造が4～30%で構成された高スー高ビニルポリブタジエン(以下、HC-HVBR)である。このような構成において、この発明の目的を達成することが出来るので、このように構成されることが好ましい。HC-HVBRは、(a)周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体及び、(b)非配位アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンからなる触媒系から得られる。

【0009】(3)について説明する。

(3)は耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸び

(E)とゴム状ポリマーの分散粒子径( $X_1$ )及びゴム状ポリマー量( $X_2$ )の関係についてである。この発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸び(E)は下式(A)で示される。

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の引張伸び(E)は、20% < E < 90%である。好ましくは20% < E < 80%である。Eが20%未満の場合は耐衝撃性が著しく低下し、この発明の効果は得られない。Eが90%を越えると引張強度が著しく低下し、この発明の効果は得られない。この発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物のEが20～90%の範囲にあることは、従来の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の問題点であった伸びが悪いと言う課題、特にシート成形品とした場合に引張破断伸びが著しく低いと言う問題を耐衝撃性と引張強度及び引張伸びがバランスして改良されるものであり、耐衝撃性スチレン系樹脂組成物として優れた効果を発現する。

【0010】この発明で規定する引張伸び(E)は、耐衝撃性スチレン系樹脂組成物のゴムの分散粒子径、 $X_1$ 、ゴム状ポリマー量、 $X_2$ に関する重回帰、重回帰分析により、説明変数 $X_1$ 及び $X_2$ の値にもとづいて、目的変数のEの値を推定するために下記の如く定義される重回帰式(A')を用いて、観測データ(表3)から回帰係数a、b及びcを最小二乗法により求めたものである。その結果(A)式が得られる。

$$E = aX_1 + bX_2 + c \quad (A')$$

$$E = -17.8X_1 + 5.6X_2 + 38.5 \quad (A)$$

※サンからなる触媒系である。

【0012】この発明の触媒成分を更に具体的に説明する。

(a)周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

(2)  $R_nMX_{3-n} \cdot L_m$

(3)  $RM(O)X_2$ 

などの一般式で示される化合物が挙げられる。上記式で R はシクロペンタジエニル基及びその置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及びその置換インデニル基、シリルシクロペンタジエニル基又はフルオレニル基である。a は 0、1 又は 2 である。n は 1 又は 2 である。M は周期表第 5 族遷移金属化合物を示す。具体的にはバナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) であり、好ましくはバナジウムである。X は水素、ハロゲン (フッ素、塩素、臭素、沃素が挙げられる)、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基 (メチル、エチル、n-プロピル、is o-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシルなどの直鎖状炭化水素基又は分岐状炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなどの芳香族炭化水素基、更にトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基なども含む)、アルコキシル基 (メトキシル基、エトキシル基、フェノキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、アミルオキシル基、ヘキシルオキシル基、オクチルオキシル基、2-エチルヘキシルオキシル基、チオメトキシル基など) 又はア

ミノ基 (ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基など) を示す。上記の中でも X としては、フッ素・塩素・臭素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシル基、エトキシル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましい。L は、対電子を有し、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機・有機化合物であるルイス塩基である。その中でも活性水素を有しない化合物が特に好ましく、具体的にはビリジン、トリエチルアミン、トリブツルアミン、又はジメチルアニリンなどの第 3 アミン、メタノール、エタノールなどのアルコール、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリブチルフォスフィン、又はトリフェニルフォスフィンなどの第 3 フォスフィン、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどの N、N-ジアルキルアミド、エチルエーテル、ブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ベンジルエーテル、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル類、アニゾール、フェネトールなどのエーテルなどが挙げられる。エステル化合物、シリルオキシル化合物も含まれる。

【0013】一般式(1)  $RMX$ 、で示される具体的化合物としては、以下の通りである。

(イ) シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。そのモノ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えばメチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、エチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、プロピルシ

(4)  $R_nMX_{3-n}(NR')$ 

クロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、イソプロピルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、tert-ブチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1,1-ジメチルベンジル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1-エチルプロピル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(1-エチル,1-メチルプロピル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(ジエチルベンジル)シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、[ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0014】ジ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、[1-メチル-3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]バナジウムトリクロライド、1-メチル-3-ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-フェニルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-トリルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、[1-メチル-3-(2,6-ジメチルフェニル)シクロペンタジエニル]バナジウムトリクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0015】トリ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては例えば(1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。テトラ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。ペンタ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラメチル-5-フェニルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライド、(1,2,3,4-テトラフェニル-5-メチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0016】(ロ) インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。その置換インデニルバナジウムトリクロライドとしては、例えば(2-メチルインデニル)バナ

ジウムトリクロライド、(2-トリメチルインデニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0017】(ハ)上記の(イ)～(ロ)の化合物の塩素原子をアルコキシ基、メチル基で置換したモノアルコキシド、ジアルコキシド、トリアルコキシドなどが挙げられる。例えばトリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムトリ tert-ブトキサイド、トリメチルシクロペンタジエニルバナジウムトリ iso-プロポキサイド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムジメトキシクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムジtert-ブトキシクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムジフェノキシクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムジ iso-プロキシクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウム tert-ブトキシジクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルバナジウムフェノキシジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したジメチル体である。そして、更にこのジメチル体の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体である。モノクロル体をメチル基で置換した化合物が挙げられる。

【0018】(ニ)上記の(イ)～(ロ)の化合物の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。例えば(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリスジェチルアミド)バナジウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)(トリス iso-プロピルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリス n-オクチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビスジェチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビス iso-プロピルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビス n-オクチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ジェチルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(iso-プロピルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(n-オクチルアミド)バナジウムジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したメチル体である。

【0019】Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものが挙げられる。例えば(tert-ブチル)ジメチルシリル( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、(tert-ブチルアミド)ジメチルシリル(トリメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、(tert-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)バナジウムジクロライドなどである。そして、これらの塩素原子をメチル基で置換したジメチル体である。そして、更にこの

ジメチル体の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体である。モノクロル体をメチル基で置換した化合物が挙げられる。

【0020】(イ)～(ニ)の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。例えば、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリスジェチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリス iso-プロピルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリス n-プロピルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(トリス n-オクチルアミド)バナジウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビスジェチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビス iso-プロピルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ビス n-オクチルアミド)バナジウムクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(ジチルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(iso-プロピルアミド)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(n-オクチルアミド)バナジウムジクロライドなどが挙げられる。これらの塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。

【0021】一般式(2)  $R_n.MX_{3-n}.L$  の中で、R  $MX_n$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、[1, 3-ジ(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]バナジウムジクロライド、インデニルバナジウムジクロライド、(2-メチルインデニル)バナジウムジクロライド、(2-メチルシリルインデニル)バナジウムジクロライド、フルオレニルバナジウムジクロライドなどのジクロライド体が挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。

【0022】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(tert-ブチルアミド)ジメチルシリル( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、(tert-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペンタジエニルバナジウムジメトキサイド、シクロペンタジエニルバナジウムジ iso-プロポキサイド、シクロペンタジエニルバナジウムジ tert-ブトキサイド、シクロペンタジエニルオ

キソバナジウムジフェノキサイド、シクロペンタジエニルバナジウムメトキシクロライド、シクロペンタジエニルバナジウム*i s o*-プロポキシクロライド、シクロペンタジエニルバナジウム*t e r t*-ブトキシクロライド、シクロペンタジエニルバナジウムフェノキシクロライドなどのアルコキシド体が挙げられる。これらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。(シクロペンタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウム、(シクロペンタジエニル)(ビスジ*i s o*-プロピルアミド)バナジウム、(シクロペンタジエニル)(ビスジ*n*-オクチルアミド)バナジウムなどのビスアミド体が挙げられる。

【0023】一般式(2)  $R_nMX_{3-n} \cdot L_n$  の中で  $RMX_2 \cdot L_2$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリメチルフォスフィン錯体、シクロペンタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリエチルフォスフィン錯体、(クロペンタジエニル)(ビスジ*i s o*-プロピルアミド)トリメチルフォスフィン錯体、モノメチルシクロペンタジエニルバナジウムジクロライド・ビストリエチルフォスフィン錯体などのフォスフィン錯体があげられる。

【0024】一般式(2)  $R_nMX_{3-n} \cdot L_n$  の中で  $R_2MX_2 \cdot L_2$  で表せる具体的な化合物としては、ジシクロペンタジエニルバナジウムクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)バナジウムクロライド、ビス[1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]バナジウムクロライド、ジインデニルバナジウムジクロライド、ビス(2-メチルインデニル)バナジウムクロライド、ビス(2-メチルシリルインデニル)バナジウムクロライド、ジフルオレニルバナジウムクロライドなどのクロライド体が挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。シクロペンタジエニルバナジウムメトキサイド、ジシクロペンタジエニルバナジウム*i s o*-プロポキサイド、ジシクロペンタジエニルバナジウム*t e r t*-ブトキサイド、ジシクロペンタジエニルバナジウムフェノキサイド、ジシクロペンタジエニルジエチルアミドバナジウム、ジシクロペンタジエニルジ*i s o*-プロピルアミドバナジウム、ジシクロペンタジエニルジ*n*-オクチルアミドバナジウムなどが挙げられる。

【0025】Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、ジメチルビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランバナジウムクロライド、ジメチルビス(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランバナジウムクロライドなどのクロライド体、

或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0026】一般式(3)  $RM(O)X_2$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルオキシバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルオキシバナジウムジクロライド、(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)オキシバナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)オキシバナジウムジクロライド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)オキシバナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)オキシバナジウムジクロライド、[1,3-ジ(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]オキシバナジウムジクロライド、インデニルオキシバナジウムジクロライド、(2-メチルインデニル)オキシバナジウムジクロライド、(2-メチルシリルインデニル)オキシバナジウムジクロライド、フルオレニルオキシバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。

【0027】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(1-ブチルアミド)ジメチルシリル( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)オキシバナジウムクロライド、(1-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)オキシバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペンタジエニルオキシバナジウムジメトキサイド、シクロペンタジエニルオキシバナジウムジ*i s o*-プロポキサイド、シクロペンタジエニルオキシバナジウムジ*t e r t*-ブトキサイド、シクロペンタジエニルオキシバナジウムジフェノキサイド、シクロペンタジエニルオキシバナジウムメトキシクロライド、シクロペンタジエニルオキシバナジウム*i s o*-プロポキシクロライド、シクロペンタジエニルオキシバナジウム*t e r t*-ブトキシクロライド、シクロペンタジエニルオキシバナジウムフェノキシクロライドなどが挙げられる。これらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したジメチル体も挙げられる。(シクロペンタジエニル)(ビスジエチルアミド)オキシバナジウム、(シクロペンタジエニル)(ビスジ*i s o*-プロピルアミド)オキシバナジウム、(シクロペンタジエニル)(ビスジ*n*-オクチルアミド)オキシバナジウムなども挙げられる。

【0028】(4)  $R_nMX_{3-n} \cdot (NR')$  で表せる具体的な化合物としては、シクロペンタジエニル(メチルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペンタジエニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペンタジエニル(2,6-ジメチルフェニルイミド)バナジウムジクロライド、シクロペンタジエニル(2,6-ジ*i s o*-プロピルフェニルイミド)バナジウムジクロ

ライド、(メチルシクロペンタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、(メチルペンタメチルシクロペンタジエニル)バナジウムジクロライド、

〔1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル(フェニルイミド)〕バナジウムジクロライド、(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、インデニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、2-メチルインデニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライド、フルオレニル(フェニルイミド)バナジウムジクロライドなどのジクロライドが挙げられる。

【0029】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)

(フェニルイミド)バナジウムクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチルシリル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)(フェニルイミド)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。Rが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、ジメチルビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン(フェニルイミド)バナジウムクロライド、ジメチルビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン(トリルイミド)バナジウムクロライド、ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン(フェニルイミド)バナジウムクロライド、ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン(トリルイミド)バナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、或いはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したアミド体などが挙げられる。シクロペンタジエニルバナジウム(フェニルイミド)ジメトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウム(フェニルイミド)ジisopropoxysaid、シクロペンタジエニルバナジウム(フェニルイミド)(isopropoxysaid)クロライド、(シクロペンタジエニル)(ビスジエチルアミド)バナジウム(フェニルイミド)、(シクロペンタジエニル)(ビスisopropylアミド)バナジウム(フェニルイミド)などが挙げられる。

【0030】この発明の(b)成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラメチルフルオロフェニル)ボレート、テトラ(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボ

レート、〔トリス(ペンタフルオロフェニル)フェニル〕ボレート、トリデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレートなどが挙げられる。

【0031】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアンモニウムカチオン、ジ(isopropyl)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどを挙げることができる。ホスフォニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルフォスフォニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)フォスフォニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)フォスフォニウムカチオンなどのトリアルールフォスフォニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0032】そして、イオン性化合物としては、前記の非配位性アニオン及びカチオンの中から任意に選択して組み合わせたものを、好ましく用いることができる。なかでもイオン性化合物としては、トリチルテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(フルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

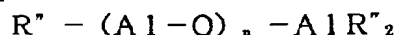
【0033】この発明の(b)成分としてアルミノキサンを使用してもよい。アルミノキサンとしては、一般式(化1、化2)が直鎖状のものや環状のものが挙げられる(R"は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部をハロゲン原子及び又はアリコキシル基で置換されたもの、nは重合度であり2以上の整数を示す)。特にR"はメチルであるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記のアルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【0034】



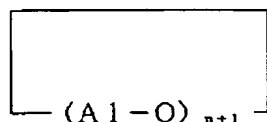
13

【化1】



【0035】

【化2】



【0036】この発明において(a)成分及び(b)成分に、更に(c)成分として周期表第1～3族元素の有機金属化合物を組合せた触媒系を使用してもよい。

(c)成分の添加により重合活性が向上する。周期表第1～3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。又、これらの有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物を2種以上併用することができる。(c)成分の具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム、セスキエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げることができる。更に、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドなどのような水素化有機金属化合物素などを挙げることができる。有機金属化合物は2種類以上併用することができる。また、(b)成分としてイオン性化合物を用いる場合には、(c)成分として前記のアルミノキサンを組合せて使用してもよい。

14

【0037】各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なるが、(a)成分のメタロセン錯体と(b)成分のアルミノキサンとのモル比は、好ましくは1:1～1:10、000、より好ましくは1:1～1:5、000である。(a)成分のメタロセン型錯体と(b)成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1～1:10、より好ましくは1:0.2～1:5である。(a)成分のメタロセン型錯体と(c)成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1～1:1、000、より好ましくは1:0.2～1:500である。

【0038】触媒成分の添加順序は、特に制限はないが、例えば次の順序で行うことができる；

①重合モノマーと(b)成分との接触混合物にメタロセン型錯体を添加する。

②重合モノマーと(b)成分及び(c)成分を任意の順序で添加した接触混合物にメタロセン型錯体を添加する。

③重合モノマーと(c)成分の接触混合物に(b)成分、次いでメタロセン型錯体を添加する。

④重合モノマーにメタロセン型錯体と(b)成分を任意の順序で接触させた混合物を添加する。

尚、HC-HVBRの分子量調節剤としては、水素を使用するのが経済的であり、重合方法としては、特に制限はなく、塊状重合や溶液重合などを適宜目的に合わせて行えばよい。溶媒として脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素やこれらのハロゲン化炭化水素を適宜目的に合わせて行えばよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0039】上記の方法によって得られたHC-HVBRとスチレン系モノマーによる耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の製造方法について説明する。この発明の目的にかなうものであればバッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。スチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンのようなアルキル置換スチレン、クロルスチレンのようなハロゲン置換スチレンなど、従来耐衝撃性スチレン系樹脂組成物製造用として知られているスチレン系モノマーの1種又は2種以上の混合物が用いられる。これらのなかで好ましいのはスチレンである。ゴム状ポリマーとしては、前記の(a)周期表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(b)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンからなる触媒系で得られるHC-HVBR構造を有するブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴムなどを挙げることができる。好ましくはブタジエンゴムである。

【0040】この発明において上記のスチレン系モノマーとゴム状ポリマーとを主体とする原料溶液は完全混合型反応器において重合されるが、完全混合型反応器としては、原料溶液が反応器において均一な混合状態を維持

するものであればよく、好ましいものとしてはヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、アンカーなどの型の攪拌翼が挙げられる。ヘリカルリボンタイプの攪拌翼にはドラフトチューブを取り付けて、反応器内の上下循環を一層強化することが好ましい。

【0041】この発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物には、製造時や製造後に適宜必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、各種充填剤及び各種の可塑剤、高級脂肪酸、有機ポリシロキサン、シリコンオイル、難燃剤、帯電防止剤や発泡剤などの公知の添加剤を添加してもよい。この発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物は各種成形品に用いることができるが、成形品の引張伸びが著しく改善され、且つ耐衝撃強度、引張強度にも優れるため、シート成形品などに限定されるものでなく、射出成形、単軸押出成形、二軸延伸押出成形、インフレーション押出成形、真空成形、吹込成形などの公知の成形方法により各種の成形品を得ることが可能である。例えば冷菓用カップ・トレーなどの包装・雑貨用途、カラーテレビ・ラジカセ・ワープロ・タイプライター・ファクシミリ・VTRカセット・電話機などのハウジングの家電・工業用など広範囲な用途に用いることができる。又、この耐衝撃性スチレン系樹脂組成物は自動車タイヤ用途やゴルフボール・靴底などの非タイヤ用途にも使用できる。

【0042】

【実施例】以下、参考例、実施例及び比較例を示して、この発明について具体的に説明するが、この発明の要件を満足しうるように配慮しているかぎり、特にこれらによって制約されるものではない。参考例、実施例及び比較例において、得られたゴム状ポリマーのマイクロ構造、スチレン溶液粘度及び耐衝撃性スチレン系樹脂組成物のゴム状ポリマー含有率、ゴム粒子径、アイゾット及びデュボン衝撃強度及び引張特性は以下のようにして測定した。

マイクロ構造：赤外吸収スペクトル分析法によって、Hampton法より求めたシス-1,4構造；740 $\text{cm}^{-1}$ 、ビニル構造；911 $\text{cm}^{-1}$ 、トランス-1,4構造；967 $\text{cm}^{-1}$ の分子吸光係数からマイクロ構造を算出した。

スチレン溶液粘度 (St-cp)：5gのゴム状ポリマーを95gのスチレンモノマーに溶解した時の25℃に

おけるセンチポイズ (cp) で示した。

ゴム状ポリマー含有率：熱分解ガスクロマトグラフィー法で0.5gの耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を590℃で熱分解させて生成したガスを水素炎イオン化検出器にて分析して、ブタジエンとスチレンのピーク面積比を求め、予め作成した検量線と比較して求めた。

ゴム粒子径：耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をジメチルフォルムアミドに溶解させ、樹脂中のマトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解させ、その溶液の一部を日科機製のコールターカウンター装置、TA-2型を使って溶媒ジメチルフォルムアミドと分散剤チオシアン酸アンモニウムからなる電解液に分散させて、得られた体積平均粒子径をゴム粒子径とした。

引張特性：JIS K7113に従って降伏点強度、破断点強度、伸びを測定した。

アイゾット衝撃強度：JIS K7110 (ノッチ付) に従って測定した。

デュボン衝撃強度：デュボン式落錘試験機による50%破壊エネルギーで示した。

【0043】〔参考例1〕窒素置換した攪拌機付5リットルのオートクレーブに30wt%の1,3-ブタジエンを含有するトルエン溶液 (1,3-ブタジエン：814g) 3.5リットルを導入した。次いで水素ガスを導入して、表1の圧力だけ高くした。30℃で3分かけてトリエチルアルミニウム2.25m-molを、次いでトリチルテトラ (パーフルオロフェニル) ボレート0.066m-mol、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド0.044m-mol連続して添加して40℃で30分間重合した。重合条件を表1に、重合結果を表2に示した。

【0044】〔参考例2〕触媒量及び水素ガスを表1の通りに変更した以外は参考例1と同様にして重合した。得られた結果を表2に示した。

【0045】〔参考例3～4〕8リットルのオートクレーブを使用して1,3-ブタジエンを20wt%含有するトルエン溶液 (1,3-ブタジエン：814g) 5リットル、触媒量及び水素ガスを表1の通りに変更した以外は参考例1と同様にして重合した。得られた結果を表2に示した。

【0046】

【表1】

17

18

参 考 例	重 合 条 件						
	BD wt%	TEA m-mol	Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> m-mol	CpVCl <sub>2</sub> m-mol	H <sub>2</sub> kgG/cm <sup>2</sup>	Temp. °C	Time min.
1	30	2.25	0.066	0.044	0.70	40	30
2	30	2.25	0.053	0.035	0.55	40	23
3	20	2.25	0.045	0.030	0.20	40	60
4	20	2.25	0.033	0.022	0.09	40	60

【0047】

\* \* 【表2】

参 考 例	重 合 結 果				
	Cnv. %	ミ % Cis	ク % Trans	ロ % Vinyl	構 造 % St-cp cp
1	53	88.8	1.6	9.6	52
2	47	88.8	1.6	9.5	78
3	47	89.0	1.8	9.2	33
4	29	88.7	1.6	9.6	153
5 <sup>a</sup>		95.8	1.8	2.4	41
6 <sup>b</sup>		96.6	1.3	1.8	62
7 <sup>c</sup>		33.9	55.4	10.7	84

【0048】〔実施例1～4〕攪拌機付1.5リットルのオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン475gと表1に示す参考例1～4で製造したHC-HVBRの各25g（スチレンとゴムの合計で500g、ゴム5重量%）を加えて溶解した。次いでn-ドデシルメルカプタン0.10gを加えて、135℃で表3に示した攪拌条件（400rpm）で攪拌しながらスチレンの転化率が30%になるまで1時間半予備重合した。次に、この予備重合液に0.5wt%ポリビニルアルコール水溶液500ミリリットルを注入し、ベンゾイルパーオキサイド1.0g（0.2重量部）及びジクミルパーオキサイド1.0g（0.2重量部）を加えて100℃で2時間、125℃で3時間、140℃で2時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性スチレン系樹脂組成物450gを得た。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して表3

に示す物性を測定した。それらの結果を表3に示した。

【0049】〔実施例5、7、6〕実施例1～4と同様に、スチレンと表2に示す参考例1で製造したHC-HVBRを使用し表3の条件にした以外は実施例1～4と同様にした。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。それらの結果を表3に示した。

40 【0050】〔実施例6、8、10〕実施例1～4と同様に、スチレンと表2に示す参考例2で製造したHC-HVBRを使用し表3の条件にした以外は実施例1～4と同様にした。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。それらの結果を表3に示した。

【0051】〔比較例1～3〕表2に示した参考例5～7を各々使用して、表3の条件でした以外は、実施例1～4と同様に重合して耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を製造した。これを射出成形して物性測定用試験片を作成し、目的の物性を測定して、それらの結果を表3に示し

50

た。

【0052】〔比較例4～6〕表2に示した参考例5～7を各々使用して、表3の条件でした以外は、実施例1～4と同様に重合して耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を製造した。これを射出成形して物性測定用試験片を作成\*

\*し、目的の物性を測定して、それらの結果を表3に示した。

【0053】  
〔表3〕

	予備重合 撹拌 速度 rpm	物性測定結果						
		ゴム		衝撃強度		引張強度		
		含有量 %	粒子径 μm	Izot Kg・cm/cm	Dupont Kg・cm	降伏点 MPa	破断点 MPa	伸び %
実1	400	5	1.22	9.1	30.1	34.7	34.5	45
2	400	5	1.41	8.7	29.5	33.5	33.1	42
施3	400	5	1.01	9.5	30.7	34.3	34.3	49
4	400	5	1.97	8.3	28.4	33.8	33.6	32
例5	450	7	1.82	9.9	39.2	32.4	31.7	44
6	450	7	2.33	9.0	38.0	30.3	30.5	37
7	600	10	2.31	10.3	41.6	27.6	27.1	55
8	600	10	2.78	9.7	40.3	26.7	26.7	43
9	700	13	2.69	10.2	42.1	26.1	25.8	63
10	700	13	3.52	9.3	39.2	25.1	24.9	50
比1	500	7	1.84	10.5	37.5	32.1	31.3	31
2	500	7	2.31	9.5	36.5	31.4	31.0	26
較3	450	7	2.32	8.3	39.9	31.4	30.9	24
4	500	5	1.12	9.6	28.6	33.9	33.8	19
例5	600	10	2.91	9.9	38.8	26.7	26.6	40
6	700	13	3.47	8.3	39.3	25.3	25.1	37

【0054】

【発明の効果】この発明におけるHC-HVBRは、シス-1,4構造が65～95%、ビニル構造30～4%で構成された高シス-高ビニルポリブタジエンであるため、このHC-HVBRを用いて得られる耐衝撃性スチ

レン樹脂組成物は、アイゾット耐衝撃性と面衝撃性がバランスよく改善されると共に、引張強度の低下がなく引張伸び性能が増大する。耐衝撃性能、引張強度及び伸びのバランスが著しく改善された成耐衝撃性スチレン系樹脂組成物である。